

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-372601  
(P2002-372601A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号  | F I          | テームコード* (参考)      |
|--------------------------------------|-------|--------------|-------------------|
| G 0 2 B 1/11                         |       | C 0 8 J 7/04 | C E P Z 2 K 0 0 9 |
| C 0 8 J 7/04                         | C E P | C 0 9 D 5/00 | Z 4 F 0 0 6       |
| C 0 9 D 5/00                         |       | 127/12       | 4 J 0 3 8         |
| 127/12                               |       | 157/10       | 4 J 1 0 0         |
| 157/10                               |       | 163/00       | 5 C 0 5 8         |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 25 頁) 最終頁に続く |       |              |                   |

(21) 出願番号 特願2001-301574(P2001-301574)  
(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-116209(P2001-116209)  
(32) 優先日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72) 発明者 大林 達彦  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(72) 発明者 外園 裕久  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内  
(74) 代理人 100076439  
弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよび画像表示装置と含フッ素共重合体

(57) 【要約】

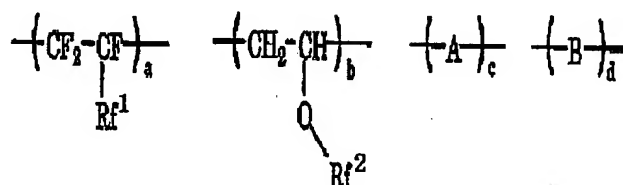
【課題】 反射防止性能および耐擦傷性に優れた反射防止フィルムを提供することであり、その反射防止フィルムを配置した表示装置並びに反射防止フィルムに用いられる含フッ素共重合体を提供することである。

【解決手段】 パーフルオロオレフィンおよびエポキシ基含有ビニル単量体を必須の構成成分として重合させることにより得られる含フッ素共重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する硬化剤、および微粒子とを含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることによって形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムと、これを配設した表示装置並びに特定の構造の含フッ素共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロオレフィンおよびエポキシ基含有ビニル単量体を必須の構成成分として重合させることにより得られる含フッ素共重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する硬化剤、および微粒子とを含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させ

一般式1



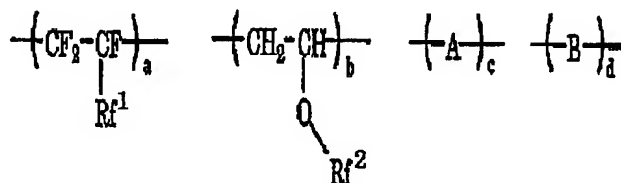
一般式1中、Rf<sup>1</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表わし、Rf<sup>2</sup>は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、Aはエポキシ基を少なくとも1つ以上含有する構成成分を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率(%)を表わし、それぞれ55 ≤ a + b ≤ 95、5 ≤ a ≤ 70、5 ≤ b ≤ 90、5 ≤ c ≤ 45、0 ≤ d ≤ 40の関係を満たす値を表わす。

【請求項3】 エポキシ基を含有する硬化剤が、1分子中にグリシジル基を3～10個有する化合物であることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 皮膜形成用組成物が、さらに放射線的作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 硬化剤の分子量が3000以下であるこ

一般式1



一般式1中、Rf<sup>1</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表わし、Rf<sup>2</sup>は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、Aはエポキシ基を少

ることによって形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 前記の含フッ素共重合体が下記一般式1で表わされることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【化1】

とを特徴とする請求項1～4いずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 添加する微粒子が無機微粒子であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 添加する微粒子の平均粒径が5～50 nmであることを特徴とする請求項1～6いずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 低屈折率層と支持体との間に、金属酸化物微粒子を含有する高屈折率層を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

【請求項10】 下記一般式1で表わされる含フッ素共重合体。

【化2】

なくとも1つ以上含有する構成成分を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率(%)を表わし、それぞれ55 ≤ a + b ≤ 95、5 ≤ a ≤ 70、5 ≤ b ≤ 90、5 ≤ c ≤ 45、0 ≤ d ≤

40の関係を満たす値を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止フィルム及びそれを用いた表示装置（特に液晶表示装置）と含フッ素共重合体に関する。

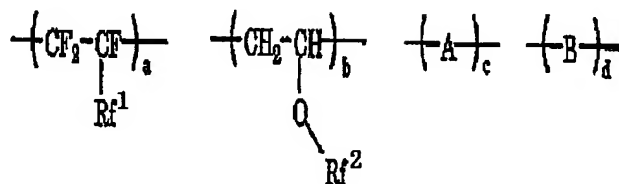
【0002】

【従来の技術】反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するようにディスプレイの最表面に配置される。

【0003】このような反射防止フィルムは、高屈折率層の上に適切な膜厚の低屈折率層を形成することにより作製できる。低屈折率素材としては反射防止性能の観点から可能な限り屈折率の低い素材が望まれ、同時にディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ100nm前後の薄膜において高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜の強度とともに、下層への密着性が重要な因子になる。また生産性の観点からは、ウエット塗布が可能な素材が好ましい。

【0004】素材の屈折率を下げる手段としては、フッ素原子の導入が一般的であり、例えば特開平8-92323号、同10-147749号、同10-25388号等には安価な含フッ素オレフィン（主成分とする硬化性重合体の反射防止フィルムへの利用に関して記載がなされている。また特開平11-337706号公報にはエポキシ基を有する含フッ素ポリマーの反射防止膜への利用に関して記載がなされている。

一般式1



【0010】一般式1中、Rf<sup>1</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表わし、Rf<sup>2</sup>は炭素数1～30の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良く、Aはエポキシ基を少なくとも1つ以上含有する構成成分を表わし、Bは任意の構成成分を表わし、a～dはそれぞれ各構成成分のモル分率（%）を表わし、それぞれ55 ≤ a + b ≤ 95、5 ≤ a ≤ 70、5 ≤ b ≤ 90、5 ≤ c ≤ 45、0 ≤ d ≤ 40の関係を満たす値を表わす。

【0005】上記含フッ素オレフィン重合体の硬化物は、高屈折率層への密着性が不十分であり、耐擦傷性において改良が望まれていた。

【0006】本発明者らは、鋭意検討の結果、エポキシ基を含有する特定の含フッ素コポリマー、コロイダルシリカおよびエポキシ基含有硬化剤の組み合わせが、基材への密着性および皮膜強度に優れた高い耐擦傷性を実現すると共に、屈折率の観点でも好ましいことを見出し、この知見に基づき本発明に至った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、第1に反射防止性能および耐擦傷性に優れた反射防止フィルムを提供することであり、第2にその反射防止フィルムを配置した表示装置を提供することにある。第3は前記の反射防止フィルムに用いる含フッ素共重合体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、以下に示す1)～13)の手段によって達成された。

1) パーフルオロオレフィンおよびエポキシ基含有ビニル単量体を必須の構成成分として重合させることにより得られる含フッ素共重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基を有する硬化剤、および微粒子とを含有する皮膜形成用組成物を塗設、硬化させることによって形成された低屈折率層を有することを特徴とする反射防止フィルム。

2) 1)項に記載の含フッ素共重合体下記一般式1で表わされることを特徴とする反射防止フィルム。

【0009】

【化3】

3) エポキシ基を含有する硬化剤が、1分子中にグリシジル基を3～10個有する化合物であることを特徴とする1)または2)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

4) 1)項記載の皮膜形成用組成物が、さらに放射線的作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする1)～3)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

5) 硬化剤の分子量が3000以下であることを特徴

とする1)～4)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

6) 添加する微粒子が無機微粒子であることを特徴とする1)～5)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

7) 添加する無機微粒子は $MgF_2$ 、 $Na_3AlF_6$ 、金属酸化物の群から選ばれることを特徴とする6)項に記載の反射防止フィルム。

8) 添加する微粒子の平均粒径が5～50nmであることを特徴とする1)～7)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

9) 添加する微粒子の屈折率が添加するマトリクスの屈折率との差が0.15以内であることを特徴とする1)～8)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

10) 添加する微粒子が低屈折率層全体の5～50質量%であることを特徴とする1)～9)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

11) 1)～10)項のいずれか1項に記載の低屈折率層と支持体との間に、金属酸化物微粒子を含有する高屈折率層を有することを特徴とする1)～10)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

12) 1)～11)項のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを配置したことを特徴とする表示装置。

13) 前記一般式1で表わされる含フッ素共重合体。一般式1の含フッ素共重合体はa, b, c, dのモル比で各構成成分が含有されることを示し、各構成成分の結合形式(ランダム共重合、ブロック共重合など)まで規定するものではない。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる含フッ素共重合体は、低屈折率化に寄与するパーフルオロオレフィンと、皮膜の架橋反応に寄与するエポキシ基含有ビニル単量体を必須の構成成分として共重合させることにより得られる重合体であり、さらなる低屈折率化、基材への密着性、溶剤への溶解性、透明性、レベリング性等種々の目的に合わせたビニル単量体が適宜共重合されていてもよい。

【0012】パーフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブテン、パーフルオロペンテン等を挙げることができ、屈折率、溶剤溶解性、原料コストの観点からヘキサフルオロプロピレンが特に好ましい。これらの構成成分は共重合体中の30～70mol%を占めることが好ましく、特に好ましくは40～60mol%を占める場合である。

【0013】エポキシ基含有ビニル単量体としては、グリシジルビニルエーテル、2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル、β-メチルグリシジルビニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルビニルエー

テル等のエポキシ基含有ビニルエーテル類、ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等のエポキシ基含有ビニルエステル類、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアリルエーテル等のエポキシ基含有アリルエーテル類、グリシジル(メタ)アクリレート、β-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート類が挙げられるが、好ましくはエポキシ基含有ビニルエーテル類およびエポキシ基含有ビニルエステル類であり、特に好ましくはエポキシ基含有ビニルエーテル類である。これらのエポキシ基を含有する構成成分は共重合体中の5～70mol%を占めることが好ましく、より好ましくは10～50mol%を占める場合であり、特に好ましくは20～40mol%を占める場合である。

【0014】本発明においては上記必須の構成成分以外にフッ素含有率を高めて低屈折率化することを目的として、他の含フッ素単量体を共重合しても良い。このような単量体成分としては、含フッ素アルキルビニルエーテル類、含フッ素アルキルビニルエステル類、含フッ素アルキルアリールエーテル類、含フッ素アルキル(メタ)アクリレート類等を挙げることができるが、中でも含フッ素アルキルビニルエーテル類が好ましく、特にパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エトキシエチルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、あるいは2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロベンチルオキシ)エチルビニルエーテル、1H, 1H-パーフルオロオクチルビニルエーテル等の(含フッ素アルキル)ビニルエーテル類( $CH_2=CH-OR^f$ として下記に説明する構造)が好ましい。パーフルオロオレフィン以外に低屈折率化を目的に導入される上記単量体は適宜2種類以上を組み合わせても良く、これらの単量体の合計が共重合体中の5～50mol%を占めることが好ましく、特に好ましくは5～30mol%を占める場合である。

【0015】さらに、本発明の含フッ素共重合体は、基材への密着性、溶剤への溶解性、透明性、レベリング性等種々の目的に合わせた任意のビニル単量体が適宜共重合されていてもよい。このようなビニル単量体としては例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリメトキシシリルビニルエーテル等の各種ビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の各種カルボン酸ビニルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル等の各種アリルエーテル類、メチル

(メタ)クリレート、エチル(メタ)クリレート、ブチル(メタ)クリレート、シクロヘキシル(メタ)クリレート等の各種(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の各種(メタ)アクリルアミド類、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、エチレン、プロピレン等の各種 $\alpha$ -オレフィン類が挙げられるが、特に好ましくはビニルエーテル類およびカルボン酸ビニルエステル類である。これらの共重合成分は適宜2種類以上を組み合わせても良く、これらのモノマーの合計は共重合体中の0~20mol%であることが好ましく、特に好ましくは0~10mol%の場合である。

【0016】本発明に用いられる含フッ素共重合体の好ましい形態は一般式1で表わされる構造である。該含フッ素共重合体は① $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^1$ で表わされるパーフルオロオレフィン、② $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{ORf}^2$ で表わされる含フッ素ビニルエーテル、③エポキシ基含有単量体(Aを形成)、および④その他共重合可能な任意の単量体(Bを形成)、の重合により合成される。①~④の各成分はそれぞれ単一の構成であっても、2種類以上の組み合わせであっても良い。

【0017】一般式1において $\text{Rf}^1$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表わす。重合反応性の観点からはパーフルオロメチル基またはパーフルオロエチル基が好ましく、入手性の観点からはパーフルオロメチル基であることが特に好ましい。

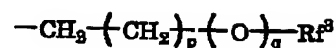
【0018】一般式1において $\text{Rf}^2$ で表わされる基は、炭素数1~30の含フッ素アルキル基を表わし、好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~15の含フッ素アルキル基であり、直鎖(例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等)であっても、分岐構造(例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等)を有していても良く、また脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)を有していても良く、エーテル結合(例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等、好ましくは一般式2として下記で説明する構造)を有していても良い。

【0019】 $\text{Rf}^2$ の好ましい形態としては合成適性、および基材への密着性の観点から一般式2で表わされる構造が好ましく、特に一般式3で表わされる構造が好ましい。

【0020】

【化4】

## 一般式2



【0021】

【化5】

## 一般式3



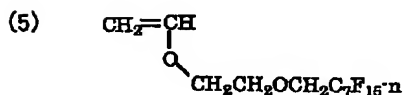
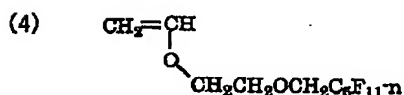
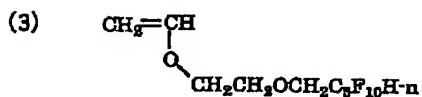
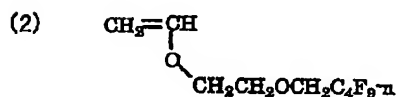
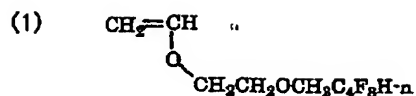
【0022】一般式2において $\text{Rf}^3$ は炭素数1~20の含フッ素アルキル基(好ましくは炭素数1~15の含フッ素アルキル基であり特に好ましくは炭素数2~10の含フッ素アルキル基であり、さらにフッ素含量60質量%以上のアルキル基であることが好ましく、特に好ましくはフッ素含量70質量%以上のアルキル基)を表わし、直鎖(例えば $\text{Rf}^2$ の例として上記した構造が挙げられる)であっても、分岐(例えば $\text{Rf}^2$ の例として上記した構造が挙げられる)であっても、または脂環構造(例えば $\text{Rf}^2$ の例として上記した構造が挙げられる)であっても良く、エーテル結合(例えば $\text{Rf}^2$ の例として上記した構造が挙げられる)を有していても良い。 $p$ は0~3の整数を表わし好ましくは0または1であり、 $q$ は0または1を表わす。

【0023】一般式3において $\text{Rf}^4$ は炭素数1~14の直鎖、分岐または脂環構造を有する含フッ素アルキル基を表わし、エーテル結合を有していても良い。 $R$ は水素原子または炭素数1~10のフッ素原子を含む/または含まないアルキル基を表わし(例えば $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 等)、好ましくは水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、 $R$ と $\text{Rf}^4$ は互いに結合して環構造(好ましくは5員または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロテトラヒドロフリル基等)を有していても良い。 $r$ は0~5の整数を表わし、好ましくは0~3の整数であり特に好ましくは0または1である。

【0024】以下に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{ORf}^2$ で表わされる単量体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

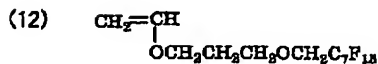
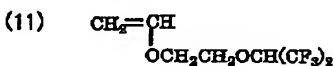
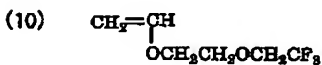
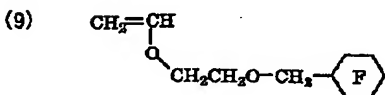
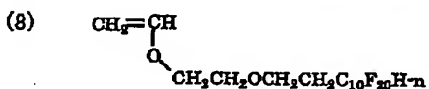
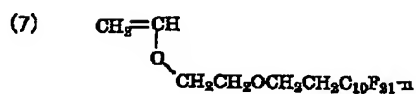
【0025】

【化6】



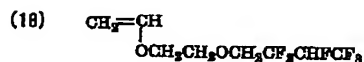
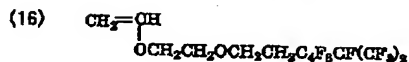
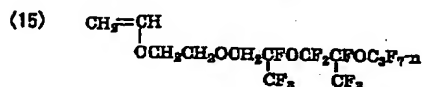
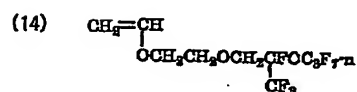
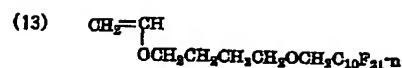
【0026】

【化7】



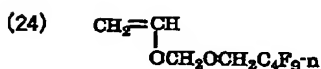
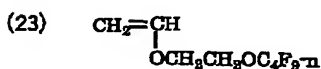
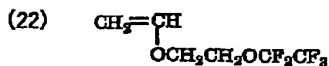
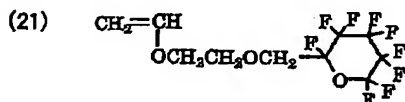
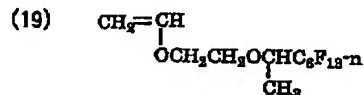
【0027】

【化8】



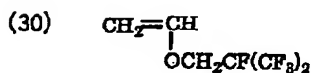
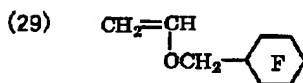
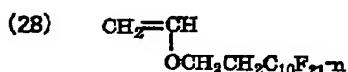
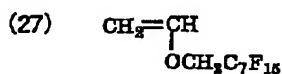
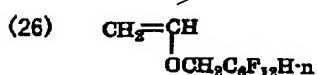
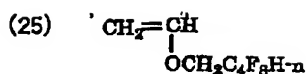
【0028】

【化9】



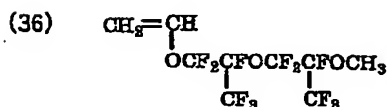
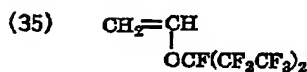
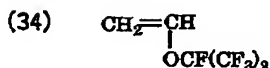
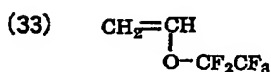
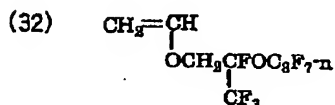
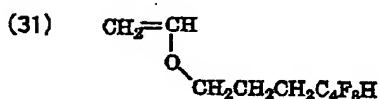
【0029】

【化10】



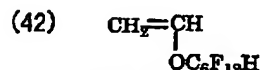
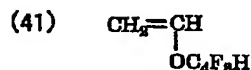
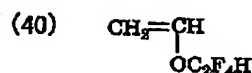
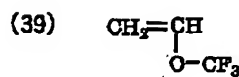
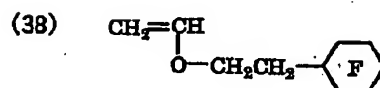
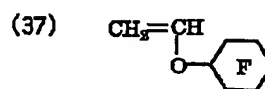
【0030】

【化11】



【0031】

【化12】



【0032】上記単量体は、例えば、Macromolecules, 32(21), 7122(1999)、特開平2-721号等に記載のごとくビニロキシアルキルスルフォネート、ビニロキシアルキルクロライド等の離脱基置換アルキルビニルエーテル類に対して、塩基触媒存在下含フッ素アルコールを作用させる方法、国際出願特許第9205135号記載のごとく含フッ素アルコールとブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類をパラジウム触媒存在下混合してビニル基の交換を行う方法、米国特許第3420793号記載のごとく含フッ素ケトンとジブロモエタンをフッ化カリウム触媒存在下で反応させた後アルカリ触媒により脱HBr反応を行う方法等により合成することができる。

【0033】一般式1においてAは、エポキシ基を少なくとも1つ以上含有する構成成分を表わす。該構成成分を形成する単量体の具体例は本発明の含フッ素共重合体の構成成分の説明において前記したとおりである。

【0034】Bは種々の目的に合わせた任意の構成成分を表わす。該構成成分を形成する単量体の具体例としては、本発明の含フッ素共重合体の構成成分の説明において前記した種々の単量体 ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{Rf}^1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{ORf}^2$  およびA成分以外のもの) が挙げられる。

【0035】一般式1においてa~dは各単量体のモル分率を表わし、 $55 \leq a+b \leq 95$ 、 $5 \leq a \leq 70$ 、 $5 \leq b \leq 90$ 、 $5 \leq c \leq 45$ 、 $0 \leq d \leq 40$ を満たすように選択される。

【0036】本発明においては、aは40mol%以上であることが好ましく、45mol%以上であることが特に好ましい。bは $10 \leq b \leq 50$ の範囲であることが

好ましく  $10 \leq b \leq 30$  の場合が特に好ましい。また  $a$  と  $b$  の和は  $60 \leq a+b \leq 90$  の範囲であることが好ましく、 $60 \leq a+b \leq 75$  であることが特に好ましい。

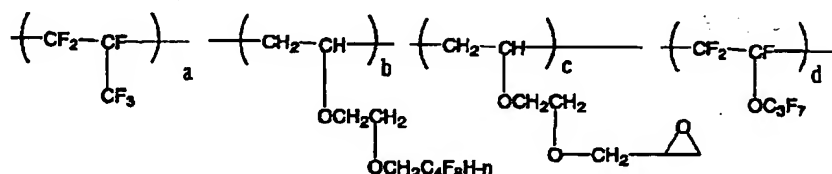
【0037】Aで表わされるエポキシ基含有重合体単位の割合が少ないと硬化膜の強度が弱くなり多すぎると含フッ素共重合体の屈折率が高くなる。本発明では特に、A成分のモル分率は  $10 \leq c \leq 40$  の範囲であることが好ましく、 $25 \leq c \leq 40 \text{ mol } \%$  の範囲であることが特に好ましい。

【0038】Bで表わされる任意の重合単位のモル分率は  $0 \leq c \leq 20 \text{ mol } \%$  の範囲であることが好ましく  $0 \leq c \leq 10 \%$  の範囲であることが特に好ましい。

【0039】以下に本発明で有用な含フッ素共重合体の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

【化13】



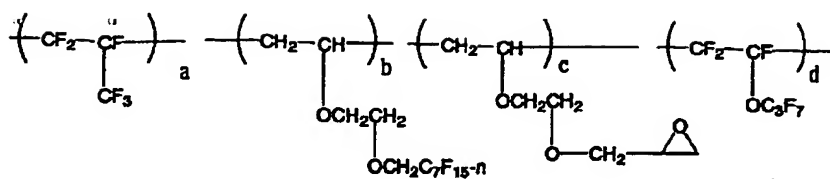
(a~dは各組成のモル比を表わす)

| 共重合体 | a  | b  | c  | d  |
|------|----|----|----|----|
| P-1  | 50 | 10 | 40 | 0  |
| P-2  | 50 | 20 | 30 | 0  |
| P-3  | 50 | 30 | 20 | 0  |
| P-4  | 50 | 40 | 10 | 0  |
| P-5  | 40 | 10 | 40 | 10 |
| P-6  | 40 | 20 | 30 | 10 |
| P-7  | 40 | 0  | 50 | 10 |
| P-8  | 50 | 0  | 50 | 0  |

【0041】

【化14】



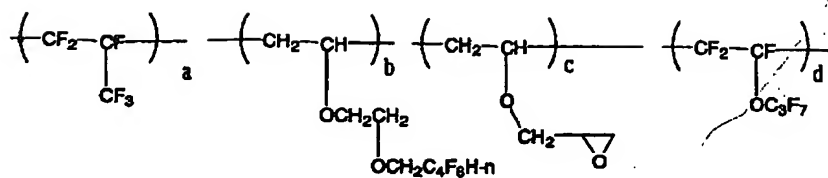


(a～dは各組成のモル比を表わす)

| 共重合体 | a  | b  | c  | d  |
|------|----|----|----|----|
| P-9  | 50 | 10 | 40 | 0  |
| P-10 | 50 | 20 | 30 | 0  |
| P-11 | 50 | 30 | 20 | 0  |
| P-12 | 50 | 40 | 10 | 0  |
| P-13 | 40 | 10 | 40 | 10 |
| P-14 | 40 | 30 | 20 | 10 |

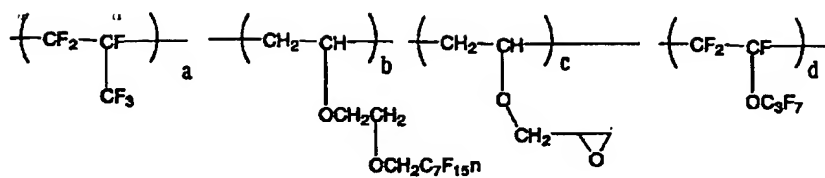
【0042】

【化15】



(a~dは各組成のモル比を表わす)

| 共重合体 | a  | b  | c  | d  |
|------|----|----|----|----|
| P-15 | 50 | 30 | 20 | 0  |
| P-16 | 50 | 40 | 10 | 0  |
| P-17 | 40 | 10 | 40 | 10 |
| P-18 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| P-19 | 50 | 10 | 40 | 0  |
| P-20 | 50 | 20 | 30 | 0  |
| P-21 | 50 | 0  | 40 | 10 |
| P-22 | 50 | 0  | 50 | 0  |

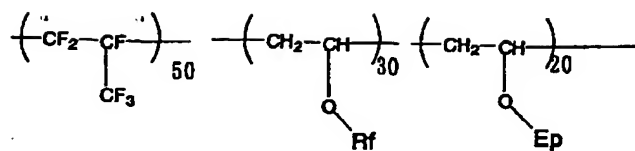










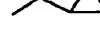
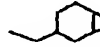

(a～dは各組成のモル比を表わす)

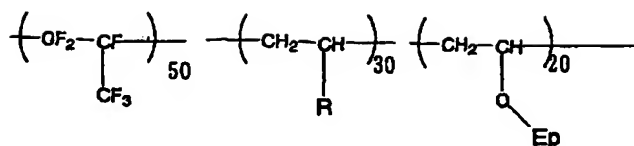
| 共重合体 | a  | b  | c  | d  |
|------|----|----|----|----|
| P-23 | 50 | 30 | 20 | 0  |
| P-24 | 50 | 40 | 10 | 0  |
| P-25 | 40 | 10 | 40 | 10 |
| P-26 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| P-27 | 50 | 10 | 40 | 0  |
| P-28 | 50 | 20 | 30 | 0  |





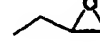
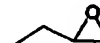
【0044】

【化17】



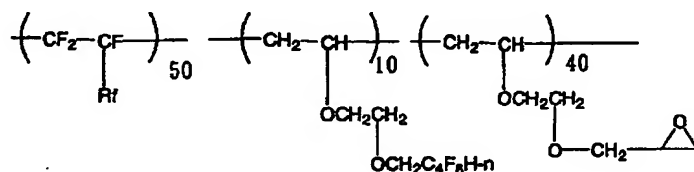
| 共重合体 | Rf   | Ep   |
|------|--|--|
| P-23 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}-n$                        |    |
| P-24 | $\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}-n$   |    |
| P-25 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}-n$                 |    |
| P-26 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}-n$ |    |
| P-27 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3-n$         |    |
| P-28 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$    |    |
| P-29 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$    |    |
| P-30 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$    |    |
| P-31 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$               |   |
| P-32 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$               |  |
| P-33 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}-n$               |  |



| 共重合体 | R  | Ep  |
|------|--|---|
| P-34 | $\text{OCH}_2\text{CH}_3$                                |  |
| P-35 | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |  |
| P-36 | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$       |  |
| P-37 | $\text{OCOCH}_3$   |  |
| P-38 | $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$                              |  |
| P-39 | $\text{COOCH}_2\text{C}_4\text{F}_9-\text{n}$            |  |

【0046】

【化19】



| 共重合体 | Rf                              |
|------|---------------------------------|
| P-40 | $\text{C}_2\text{F}_5-\text{n}$ |
| P-41 | $\text{C}_3\text{F}_7-\text{n}$ |
| P-42 | $\text{C}_4\text{F}_9-\text{n}$ |

【0047】本発明に用いられる含フッ素共重合体の合成は種々の重合方法、例えば溶液重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合によって行なうことができる。またこの際回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で合成することができる。

【0048】重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これら

の重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

【0049】上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いられ

る溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

【0050】重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50～100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0051】反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1～100kg/cm<sup>2</sup>、特に、1～30kg/cm<sup>2</sup>程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

【0052】本発明では上記含フッ素オレフィンと共に、硬化剤として1分子中に複数のエポキシ基を有する化合物が使用される。このような硬化剤としては、1分子中に複数のグリシジル基または3、4-エポキシシクロヘキシル基を有する化合物が良く知られており、本発明ではいずれも有用であるが、保存時の液安定性の観点から特にグリシジル基を有する硬化剤が好ましい。また

屈折率の観点からは、特に脂肪族のものが好ましい。エポキシ硬化剤としては官能基密度が高く、かつ分子量が高すぎずある程度の運動性があり硬化効率が良いという観点からグリシジル基3～10個程度を有するものが特に好ましい。

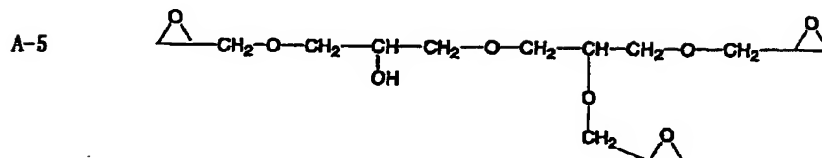
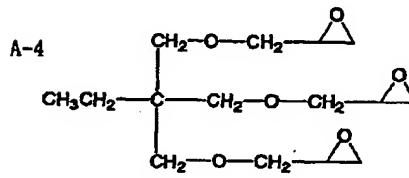
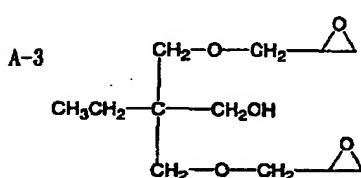
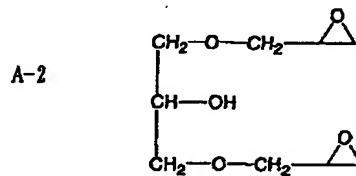
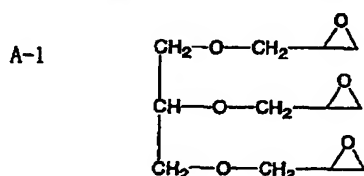
【0053】1分子中のエポキシ基の数は2～10個が好ましく、特に好ましくは3～5個である。該硬化剤の分子量は3000以下であり、好ましくは200～2000の範囲、特に好ましくは400～1500の範囲である。分子量が小さすぎると、皮膜形成過程での揮発が問題になり、大きすぎると含フッ素ポリマーとの相溶性が悪くなる。

【0054】本発明において好適に使用される硬化剤としては、例えば市販のものでは、デナコールEX314、同411、同421、同521、同611、同612等（以上ナガセ化成工業株式会社製 いずれも商品名）、セロキサイド、GT301、同401等（以上ダイセル工業株式会社製 いずれも商品名）等を挙げることができる。

【0055】以下に本発明に有用な硬化剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

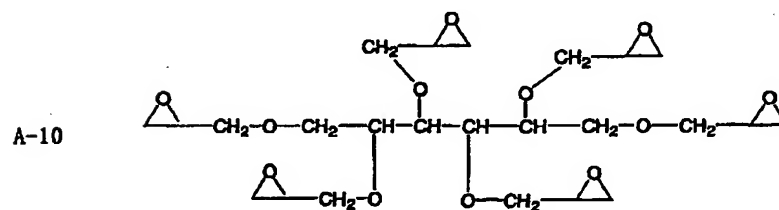
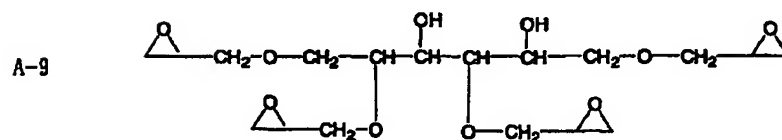
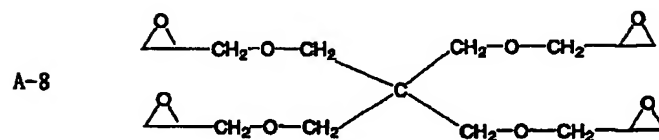
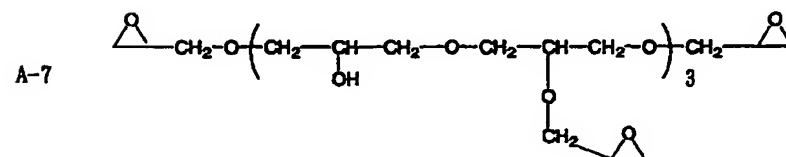
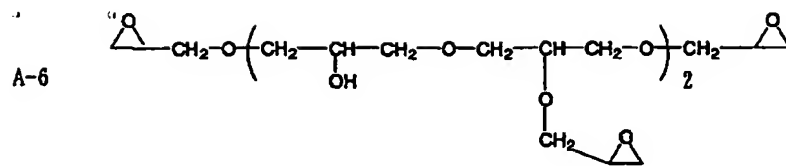
【0056】

【化20】



【0057】

【化21】



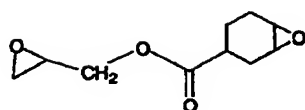
【0058】

【化22】

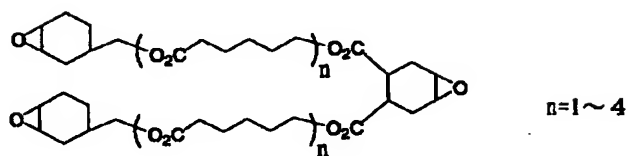




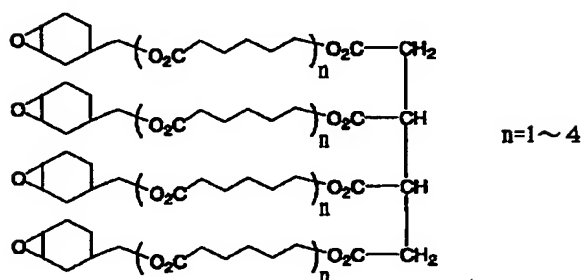
A-15



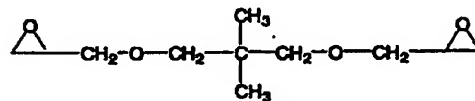
A-16



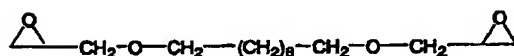
A-17



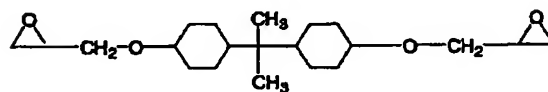
A-18

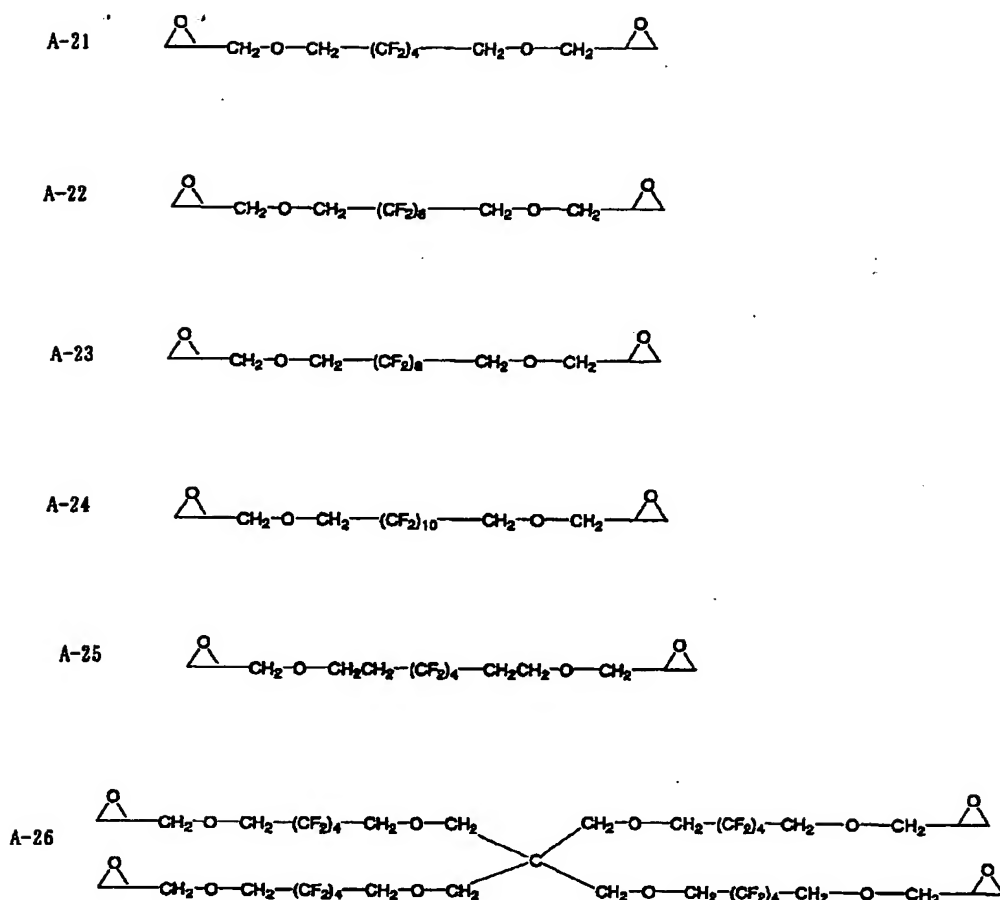


A-19



A-20





【0061】上記硬化剤は含フッ素共重合体に対して5～50質量%添加することが好ましく、より好ましくは、10～30質量%添加することである。

【0062】本発明の反射防止膜では低屈折率層に上記含フッ素共重合体およびエポキシ基含有硬化剤とともに、微粒子を添加することができる。添加する微粒子の屈折率は添加するマトリクス（含フッ素ポリマー及び硬化剤からなるもの）の屈折率との差が0.15以内であることが好ましく、さらに0.1以内であることがより好ましい。また、粒子径は5～50nmのものが用いられるが、好ましくは、5～30nmのものであり、特に好ましくは、粒子径8～20nmのものである。これら、微粒子の添加によって耐擦傷性を大幅に向上させることができる。

【0063】微粒子の材質は、上記の条件を満たせば、有機、無機いずれでも構わないが、耐傷性を高めるためには高度の高い無機微粒子を添加することが好ましい。無機微粒子の中でも、 $MgF_2$ 、 $Na_3AlF_6$ 、金属酸化物の群から選ばれるものが好ましく、金属酸化物がより好ましく、シリカ微粒子が最も好ましい。

【0064】以上のような条件のシリカ微粒子は、例えばI.M.Thomas著, Appl. Opt. 25, 1481 (1986)等に記載の手法に順じて、テトラアルコキシシランを原料としてアン

モニア水等の触媒を用いて加水分解・重縮合することにより調製することができる。また市販のものでは、日産化学工業(株)製スノーテックスIPA-ST、同MEK-ST、日本エアロジル(株)製AEROSIL300、同AEROSIL130、同AEROSIL50（いずれも商品名）等を利用することもできる。

【0065】微粒子の添加量は、塗膜硬化後の全固形分の5～50質量%の範囲が好ましく、特に好ましくは、10～30質量%の場合である。

【0066】本発明において上記低屈折率層組成物を硬化させるために硬化液中に硬化触媒を配合することができる。該硬化触媒としては、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のプロトン酸、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、ベンジルジメチルアミン、トリブチルアミン、トリス（ジメチルアミノ）メチルフェノール等の3級アミン、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステル、トルエンスルホン酸イソプロピルエステル等の加熱により分解してプロトン酸を発生する化合物、あるいは以下に記載する放射線的作用により酸触媒を発生する各種化合物を挙げることができるが本発明では特に皮膜形

成用組成物のポットライフの観点から、放射線の作用により酸を発生する化合物が好ましい。

【0067】放射線の作用により酸を発生する化合物としては、例えば有機エレクトロニクス材料研究会（ぶんしん出版）編「イメージング用有機材料」p187～198、特開平10-282644号等に種々の例が記載されておりこれら公知の化合物を使用することができ。具体的には、 $\text{RSO}_3^-$ （Rはアルキル基、アリール基を表す）、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 等をカウンターイオンとするジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等の各種オニウム塩、トリハロメチル基が置換したオキサジアゾール誘導体やS-トリアジン誘導体等の有機ハロゲン化物、有機酸のオ-ニトロベンジルエステル、ベンゾインエステル、イミノエステル、ジスルホン化合物等が挙げられ、好ましくは、オニウム塩類、特に好ましくはスルホニウム塩、ヨードニウム塩類である。これらの放射線の作用により、酸を発生する化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

【0068】上記硬化触媒の添加量は触媒の種類によってもまちまちであるが、一般的には皮膜形成物全固形分に対して0.1～15質量%程度が好ましく、0.5～10質量%程度が特に好ましい。

【0069】本発明の低屈折率層を形成する皮膜形成用組成物は、通常上記含フッ素ポリマー、硬化剤、シリカ微粒子および硬化触媒を溶剤に溶解/分散して作製される。この際固形分の濃度は、塗布方式に合わせて適宜選択されるが一般的には0.01～60質量%程度であり、好ましくは0.5～50質量%、特に好ましくは1%～20質量%程度である。

【0070】上記溶剤としては、各組成物が沈殿を生じることなく、均一に溶解または分散されるものであれば特に制限はなく2種類以上の溶剤を併用することもできる。好ましい例としては、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、水などを挙げることができる。

【0071】その他本発明における皮膜形成用組成物には各種シランカップリング剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を必要に応じて適宜添加しても良い。

【0072】本発明の反射防止フィルムは、前記低屈折率層皮膜形成組成物を支持体上に塗布後硬化することによって作製される。塗布方法としてはディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラ

ーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）等が挙げられる。この際、支持体上の他の層（高屈折率層、中屈折率層等）と同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0073】低屈折率層の硬化は、常温での乾燥、あるいは30～200℃程度の温度で1分～100時間程度加熱することにより行われる。低屈折率層が光の作用により硬化促進剤を放出する化合物を含有する際には、高圧水銀ランプ等を用いて、硬化促進剤あるいは増感色素の吸収波長に対応する光を照射することにより硬化が行われる。この際光照射後に30～200℃程度の温度で1分～10時間程度の加熱を行っても良い。

【0074】本発明の反射防止フィルムは、上記の方法で組成物を塗設して形成された低屈折率層(1)が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層(2)の上に形成され、2層以上の層より構成されることが好ましい。低屈折率層の屈折率は1.45以下が好ましく、特に1.44以下が好ましい。高屈折率層の屈折率は1.57以上が好ましく、特に1.65以上が好ましい。また、これらの層が支持体、好ましくは透明フィルム上に塗設されていることが好ましい。

【0075】本発明の反射防止フィルムでは、上記の方法で組成物を塗設して形成された低屈折率層(1)が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層(2)の上に形成され、高屈折率層(2)に隣接し、低屈折率層(1)の反対側に層(1)と層(2)の中間の屈折率を示す中屈折率層(3)が、さらに中屈折率層と支持体（好ましくは透明フィルム）の間に層(4)（支持体下塗り等）が形成された4層より構成される形態が特に好ましい。この場合低屈折率層(1)に隣接する高屈折率層(2)の屈折率として1.7以上が好ましく、特に1.75以上が好ましい。

【0076】それぞれの層の膜厚は、層(1)が50～200nm、層(2)が50～200nm、層(3)が50～200nm、層(4)が1μm～100μmが好ましく、更に好ましくは層(1)が60～150nm、層(2)が50～150nm、層(3)が60～150nm、層(4)が5～20μm、特に好ましくは層(1)が60～120nm、層(2)が50～100nm、層(3)が60～120nm、層(4)が5～10μmである。層(4)は屈折率が1.60以下であることが好ましく、層(3)は層(2)と層(4)の中間の屈折率が好ましい。

【0077】本発明の反射防止フィルムの代表例を図1に示す。高屈折率層12が透明フィルム（支持体）13上に形成され、さらに低屈折率層11が高屈折率層12上に形成されている。反射防止フィルムを構成する層数

の増加は、通常反射防止フィルムが適用可能な光の波長範囲を拡大する。これは、金属化合物を用いる従来の多層膜の形成原理に基づくものである。

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

上記式に於て、 $m$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_1$ は高屈折率層の屈折率を表し、 $d_1$ は高屈折率層の層厚（nm）を表し、 $n$ は正の奇数（一般に、1）を表し、 $n_2$ は低屈折率層の屈折率を表し、そして $d_2$ は低屈折率層の層厚（nm）を表す。 $\lambda$ は波長を示す。高屈折率層の屈折率 $n_1$ は、好ましくは、透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率 $n_2$ は、好ましくは高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率 $n_1$ は、好ましくは1.57～2.5の範囲にある。上記条件(1)及び(2)は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-50401号公報に記載されている。

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、 $h$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_3$ は中屈折率層の屈折率を表し、 $d_3$ は中屈折率層の層厚（nm）を表し、 $k$ は正の整数（一般に、1、2又は3）を表し、 $n_4$ は高屈折率層の屈折率を表し、 $d_4$ は高屈折率層の層厚（nm）を表し、 $j$ は正の奇数（一般に、1）を表し、 $n_5$ は低屈折率層の屈折率を表し、そして $d_5$ は低屈折率層の層厚（nm）を表す。 $\lambda$ は波長を示す。中屈折率層の屈折率 $n_3$ は、一般に1.5～1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率 $n_4$ は、一般に1.7～2.2の範囲にある。

【0081】本発明の反射防止フィルムは、一般に、支持体とその上に設けられた低屈折率層からなる。支持体は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体（例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオンセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオンセルロース及びニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート（例、米国特許第3,023,101号に記載のもの）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号報に記載のポリエステル）、ポリスチレン、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテン）、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げること

【0078】上記二層を有する反射防止フィルムでは、高屈折率層12及び低屈折率層11がそれぞれ下記の条件(1)及び(2)を一般に満足する。

【0079】本発明の反射防止フィルムの他の代表例を図2に示す。下塗層24と中屈折率層23が透明フィルム（支持体）25上に形成され、高屈折率層22が中屈折率層23上に形成され、さらに低屈折率層21が高屈折率層22上に形成されている。中屈折率層23の屈折率は、高屈折率層22と下塗層24との間の値を有する。図2の反射防止フィルムは、図1の反射防止フィルムと比較して、更に適用可能な光の波長領域が広がっている。

【0080】三層を有する反射防止フィルムの場合、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件(3)～(5)を一般に満足する。

ができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40～1.60が好ましい。

【0082】本発明の反射防止フィルムが、多層膜である場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層（即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層）と共に用いられる。上記低屈折率層より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性皮膜（例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー）；熱皮膜形成用組成物（例、メラミン皮膜、フェノール皮膜、またはエポキシ皮膜などを硬化剤とする皮膜組成物）；ウレタン形成性組成物（例、脂環式または芳香族イソシアネートおよびポリオールを組み合わせ）；およびラジカル重合性組成物（上記の化合物（ポリマー等）に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性皮膜またはプレポリマーを含む組成物）などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いることができる。そのような材料として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド皮膜、繊維素系重合体、ウレタン皮膜およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性が

あり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。

【0083】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は下記一般式で表される化合物、あるいはその加水分解生成物である。 $R^a m R^b n Si Z (4-m-n)$  (ここで $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルまたはシアノで置換された炭水素基を表し、 $Z$ は、アルコキシ基、アルコシアルコキシ基、ハロゲン原子へアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表し、 $m+n$ が1または2である条件下で、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ0、1または2である。)

【0084】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末または水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0085】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料(例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例、キレート化合物)、無機ポリマー)を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- $i$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトラ- $sec$ -ブトキシド、チタンテトラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- $i$ -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- $i$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $sec$ -ブトキシド及びジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(アセチルアセトン)ジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- $n$ -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- $i$ -プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ- $n$ -ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭素ジルコニルアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併

用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0086】本発明の反射防止フィルムでは、表面にアンチグレア機能(即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能)を有するように処理しても良い。例えば、このような機能を有する反射防止フィルムは、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止フィルム(例、低屈折率層等)を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、従来公知のいずれの方法でも良いが、例えば無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。50nm~2 $\mu$ mの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成塗布液に、0.1~50質量%の量で導入し、反射防止フィルムの最上層に凹凸を形成しても良い。あるいは、特開平2000-329905号、同275404号公報に記載のごとく、低屈折率層塗布後にエンボス加工を施すことにより微細凹凸を形成しても良い。低屈折率層および高屈折率層の2層で構成される反射防止フィルムにおいては、高屈折率層に皮膜または無機化合物の粒子を添加することが好ましく、例えば、シリカ粒子や $TiO_2$ 粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン皮膜粒子、ベンゾグアナミン皮膜粒子、などが好ましく用いられる。この場合平均粒径は1.0~10.0 $\mu$ mが好ましく、1.5~7.0 $\mu$ mがより好ましい。また、粒子の形状としては、真球、不定形、のいずれも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。粒子の塗布量は、好ましくは10~1000mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは30~100mg/m<sup>2</sup>である。また、高屈折率層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径のシリカ粒子が、該シリカ粒子全体の40~100%を占めることが好ましい。粒度分布はコールターカウンター法や遠心沈降法等により測定できるが、分布は粒子数分布に換算して考える。高屈折率層の膜厚は1~10 $\mu$ mが好ましく、1.2~6 $\mu$ mがより好ましい。上記のごとくアンチグレア機能を有する(即ち、アンチグレア処理された)反射防止フィルムでは、一般に3~30%のヘイズ値を有する。

【0087】本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置に組み込むことができる。このような反射防止フィルムを有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止フィルムを備えた液晶表示装置(LCD)としては、例えば、透明電極を有する一対の基板とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなり、少なくとも一方の偏光板の表面に本発明の反射防止

フィルムを備えている形態を挙げることができる。通常反射防止フィルムを利用することにより反射率は2%以下に低減されるが、本発明においては特に1%以下まで低減されることが望ましい。

【0088】本発明においては、中間層としてハードコート層、防湿防止層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び／又はオリゴマー及びモノマー（例、紫外線硬化型皮膜）の他に、シリカ系の材料も使用することができる。

【0089】

【実施例】以下に実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0090】＜合成例＞

P-2の合成

1) 2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロペンチルオキシ)エチルビニルエーテルの合成

1H, 1H-パーフルオロペンタノールの100gおよび硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム20gを混合したところに、69gの水酸化ナトリウムを100mlの水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加え室温で30分間撹拌した。さらに、クロロエチルビニルエーテルの183.8gおよびトルエン150mlを加え80℃で5時間加熱撹拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗し、有機層を抽出、硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下溶媒を留去した。更に減圧蒸留により精製することにより標記含フッ素ビニルエーテル100gを得た（沸点73~76℃、1064Pa）。

【0091】2) 2-グリシジルオキシエチルビニルエーテルの合成

ヒドロキシエチルビニルエーテルの500gおよび硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム50gを混合したところに、水酸化ナトリウムの340gを380mlの水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を30分間で加えさらに1時間室温で撹拌した。さらにクロロメチルオキシランの78.8gを加え60℃で2時間撹拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗し、有機層を抽出、硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧下溶媒を留去した。更に減圧蒸留により精製することにより標記ビニルエーテル530gを得た（沸点65℃、532Pa）。

【0092】3) P-2の合成

内容量100mlのステンレス製撹拌機付オートクレーブに酢酸エチル25ml、および2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロペンチルオキシ)エチルビニルエーテルの7.8

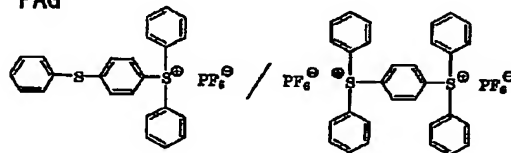
4g、2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル5.61g、過酸化ジラウロイル0.34gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン（HFP）99:74gをオートクレーブ中に導入して65℃まで昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点の圧力は5.4kg/cm<sup>2</sup>であった。該温度を保持し8時間撹拌を続け、圧力が3.2kg/cm<sup>2</sup>に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。濃縮後、ポリマーを少量の酢酸エチルに溶解し、n-ヘキサンにて再沈殿を行った。得られたポリマーを更に二回n-ヘキサンにて再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。該ポリマーを減圧乾燥させることによりP-2を得た。ポリマー収量は8.7gであった。得られたポリマーの組成分析を元素分析およびNMRを用いて行ったところ、HFP/2-(1H, 1H, 5H-パーフルオロペンタニルオキシ)エチルビニルエーテル/2-グリシジルオキシエチルビニルエーテル=50/20/30で（モル比）であった。またポリマーの屈折率は1.396であった。本発明の他の含フッ素共重合体も同様にして合成される。

【0093】＜低屈折率層用塗布液の調製＞Ln1-16では、下記表1に示す各成分を混合し、メチルエチルケトンに溶解して固形分5質量%の低屈折率層用塗布液を作製した。表2中の（ ）内は各成分の固形分の質量部を表わす。また表中、コロイダルシリカは日産化学工業(株)製MEK-STを表わす。PAGは放射線的作用により酸を発生する下記化合物を表わす。

【0094】

【化25】

PAG



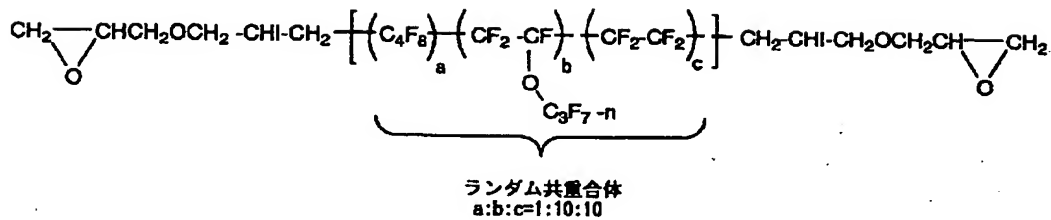
（上記1：1（質量比）の混合物）

【0095】Ln17（比較例3）では、特開平11-337706号記載の手法に順じて合成した比較化合物1、および比較化合物2の混合物を $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -ヘキサフルオロメタキシレンに溶解して固形分5質量%の低屈折率層用塗布液を作製した。

【0096】

【化26】

## 比較化合物 1



【0097】

【化27】

## 比較化合物 2



【0098】

【表1】

表 1

| 塗布液            | 含Fポリマー         | 硬化剤            | 硬化触媒    | コロイダルシリカ |
|----------------|----------------|----------------|---------|----------|
| Ln1            | P-1 (72)       | A-1 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln2            | P-2 (49)       | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln3            | P-5 (72)       | A-1 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln4            | P-6 (49)       | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln5            | P-8 (72)       | A-1 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln6            | P-9 (72)       | A-1 (8)        | PAG (5) | (30)     |
| Ln7            | P-15 (49)      | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln8            | P-18 (49)      | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln9            | P-23 (49)      | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln10           | P-31 (49)      | A-1 (21)       | PAG (5) | (30)     |
| Ln11           | P-5 (72)       | A-7 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln12           | P-5 (72)       | A-8 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln13           | P-5 (72)       | A-9 (8)        | PAG (5) | (20)     |
| Ln14           | P-5 (72)       | A-17 (8)       | PAG (5) | (20)     |
| Ln15<br>(比較例1) | P-5 (80)       |                | PAG (5) | (20)     |
| Ln16<br>(比較例2) | P-5 (80)       | A-1 (20)       | PAG (5) |          |
| Ln17<br>(比較例3) | 比較化合物1<br>(77) | 比較化合物2<br>(23) |         |          |

【0099】＜第一層（ハードコート層）用途布液の調製＞ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）125gおよびウレタンアクリレートオリゴマー（UV-6300B 商品名、日本合成化学工業（株）製）125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907 商品名、チバーガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX 商品名、日本化薬（株）製）5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を撹拌した後、1ミクロンメッシュのフィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0100】＜二酸化チタン分散物の調製＞二酸化チタン（一次粒子質量平均粒径：50nm、屈折率2.70）30質量部、アニオン性ジアクリレートモノマー（PM21 商品名、日本化薬（株）製）4.5質量部、カチオン性メタクリレートモノマー（DMAEA

商品名、興人（株）製）0.3質量部およびメチルエチルケトン65.2質量部を、サンドグライnderにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0101】＜第二層（中屈折率層）塗布液の調製＞シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバーガイギー社製）0.14gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX 商品名、日本化薬（株）製）0.04gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物6.1gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）2.4gを加え、室温で30分間撹拌した後、1ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、中屈折率層用途布液を調製した。

【0102】＜第三層（高屈折率層）塗布液の調製＞シクロヘキサノン152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバーガイギー社製）0.06gおよび光増感剤（カヤキ

ユア-DETX、日本化薬（株）製）0.02gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物13.13gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPH A、日本化薬（株）製）0.76gを加え、室温で30分間攪拌した後、1ミクロンのメッシュのフィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0103】＜反射防止フィルムの作成＞80ミクロンの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）に、ゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に窒素雰囲気下紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5ミクロンのハードコート層を形成した。続いて、上記中屈折率層用の塗布液をハードコート層の上にバーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、窒素雰囲気下紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率：1.72、厚さ：0.081ミクロン）を形成した。続いて、中屈折率層の上に上記高屈折率層用塗布液をバーコータを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率：1.92、厚さ：0.053ミクロン）を形成した。さらに、上記表1に示した低屈折率層用塗布液を高屈折率層上にバーコータを用いて厚さ85nmとなる様に塗布し、120℃で2分乾燥させた後、窒素雰囲気下紫外線を照射、さらに120℃で10分間乾燥して、低屈折率層を形成した。

表2

|         | 低屈折率層<br>塗布液 | 低屈折率層<br>屈折率 | 平均反射率 | 鉛筆硬度 | 耐傷性 | 密着性     |
|---------|--------------|--------------|-------|------|-----|---------|
| 実施例（1）  | Ln1          | 1.429        | 0.55  | 2H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（2）  | Ln2          | 1.428        | 0.54  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（3）  | Ln3          | 1.426        | 0.51  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（4）  | Ln4          | 1.425        | 0.50  | 2H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（5）  | Ln5          | 1.436        | 0.59  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（6）  | Ln6          | 1.421        | 0.46  | 2H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（7）  | Ln7          | 1.425        | 0.49  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（8）  | Ln8          | 1.421        | 0.46  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（9）  | Ln9          | 1.418        | 0.43  | 2H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（10） | Ln10         | 1.432        | 0.56  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（11） | Ln11         | 1.431        | 0.56  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（12） | Ln12         | 1.429        | 0.55  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（13） | Ln13         | 1.433        | 0.56  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 実施例（14） | Ln14         | 1.428        | 0.54  | 3H   | ○   | 100/100 |
| 比較例（1）  | Ln15         | 1.423        | 0.48  | H    | ×   | 80/100  |
| 比較例（2）  | Ln16         | 1.418        | 0.43  | B    | ×   | 85/100  |
| 比較例（3）  | Ln17         | 1.340        | 0.31  | B以下  | ×   | 30/100  |

【0110】本実施例から明らかなように、本発明の反射防止フィルムは広い波長領域で、非常に低い表面反射率、かつ十分に強靱な膜強度を有し、基盤への密着性にも優れていることがわかる。一方、比較例では膜強度および基盤への密着性の点で劣ることが分かる。

【0111】＜反射防止フィルムを設置した表示装置の作成＞上記で作成した実施例1～14、比較例1～3の

【0104】＜塗設フィルムの性能評価＞こうして得られた第1～4層を塗設したフィルム（本発明実施例1～14、比較例1～3）について、下記性能評価を実施した。

#### 【0105】（1）平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの鏡面平均反射率を用いた。

#### 【0106】（2）鉛筆硬度評価

反射防止フィルムを温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JISK 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。

#### 【0107】（3）耐傷性試験

膜表面をスチールウール#0000を用いて、200gの荷重下で10回擦った後に、傷のつくレベルを確認した。判定は次の基準に従った。

全くつかない：○

細かい傷がつく：△

傷が著しい：×

#### 【0108】（4）密着性評価

基盤目一セロテープ（登録商標）剥離試験をJISK 5400に準拠して行った。100分割した樹目の内の剥がれずに残った数（x）をx/100の形で表記した。得られた結果を表2に示す。

【0109】

【表2】

反射防止フィルムを日本電気株式会社より入手したパーソナルコンピュータPC9821NS/340Wの液晶ディスプレイ表面に貼り付け、表面装置サンプルを作成し、その表面反射による風景映り込み程度を目視にて評価した。本発明の実施例1～14の反射防止フィルムを設置した表示装置は周囲の風景映り込みが殆どなく、快適な視認性を示しかつ十分な表面強度を有するもので



あったのに対し、比較例1〜3のフィルムを設置した表示装置は周囲の映り込みは低減できるものの表面強度に劣るものであった。

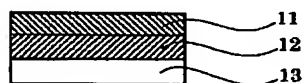
#### 【0112】

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムは、反射防止性能が高く、耐傷性にも優れ、しかもこれを比較的廉価に製造しうる。この反射防止フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置は、外光の映り込みが十分に防止されているうえ、耐傷性も高いという優れた性質を有する。本発明のフッ素共重合体は、前記反射防止フィルムの構成成分として好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一実施例の断面図

【図1】



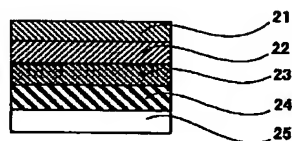
である。

【図2】本発明の反射防止フィルムの他例の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 11 低屈折率層
- 12 高屈折率層
- 13 透明フィルム（支持体）
- 21 低屈折率層
- 22 高屈折率層
- 23 中屈折率層
- 24 下塗層
- 25 透明フィルム（支持体）

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード（参考）

C 0 9 D 163/00  
G 0 2 B 1/10  
H 0 4 N 5/72  
// C 0 8 F 214/18  
C 0 8 L 101:00

H 0 4 N 5/72  
C 0 8 F 214/18  
C 0 8 L 101:00  
G 0 2 B 1/10

A  
  
  
A  
Z

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB28 CC03 CC09  
CC24 CC26 CC33 CC35 DD02  
4F006 AA02 AB13 AB34 AB73 AB74  
BA14 CA05 DA04 EA05  
4J038 CD101 CD121 CD131 CE051  
CF041 CG141 CH171 DB032  
DB052 DB262 GA07 GA12  
HA116 HA126 HA166 HA446  
JA69 KA03 KA08 KA20 NA19  
4J100 AC22P AC27P AE04Q AE09Q  
AE09R AE56S AL03Q BA02Q  
BA02R BA03Q BA10Q BA11R  
BA15Q BA20Q BA77Q BB17Q  
BB18Q BB18S BC54R  
5C058 AA01 AA06 AA11 AA12 BA30  
DA01